

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/CA04/002147

International filing date: 16 December 2004 (16.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: CA
Number: 2,453,005
Filing date: 17 December 2003 (17.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 09 February 2005 (09.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**Office de la propriété
intellectuelle
du Canada**

Un organisme
d'Industrie Canada

**Canadian
Intellectual Property
Office**

An Agency of
Industry Canada

PCT/CA 2004/002147

31 JANUARY 2005 31.01.05

*Bureau canadien
des brevets
Certification*

*Canadian Patent
Office
Certification*

La présente atteste que les documents
ci-joints, dont la liste figure ci-dessous,
sont des copies authentiques des docu-
ments déposés au Bureau des brevets.

This is to certify that the documents
attached hereto and identified below are
true copies of the documents on file in
the Patent Office.

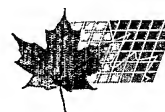
Mémoire descriptif et dessins, de la demande de brevet no: **2,453,005**, tels que déposés, le
17 décembre 2003, par **FERMAG INC.**, cessionnaire de Maurice Morency, Guoji Shan et
Denise Fontaine, ayant pour titre: "Procédé Hydromatallurgique de Séparation des
Poussières d'Acieries Utilisant un Four à Arc et Pigments Obtenus par le Procédé"


Agent certificateur/Certifying Officer

31 janvier 2005
Date

Canada 

(CIPO 68)
31-03-04

OPIC  CIPO

PRÉCIS DE LA DESCRIPTION

Le procédé hydrométallurgique divulgué permet, d'une part, de décontaminer les poussières d'aciéries utilisant un four à arc électrique, et d'autre part, de produire des pigments de ferrite et/ou de magnétite utiles dans les peintures, plastiques et bétons. Le procédé comprend les étapes de séparation des ferrites des magnétites sans briser la structure cristallographique des spinelles et résultant en une première fraction comprenant des ferrites et une deuxième fraction comprenant de la magnétite. Cette étape de séparation comprend les sous-étapes de lavage des poussières dans l'eau avec agitation, suivi d'un rinçage à l'eau ; désorption des ferrites adsorbées sur les magnétites en ajoutant à la solution issue du rinçage, un surfactant anionique, et séparation magnétique pour séparer ladite première fraction de ladite deuxième fraction. Le procédé comprend de plus un traitement de la première fraction pour produire des pigments de ferrite ; et/ou un traitement de la deuxième fraction pour produire des pigments de magnétite.

PROCÉDÉ HYDROMÉTALLURGIQUE DE SÉPARATION DES POUSSIÈRES D'ACIÉRIES UTILISANT UN FOUR À ARC ET PIGMENTS OBTENUS PAR LE PROCÉDÉ

DOMAINE DE L'INVENTION

- 5 La présente invention relève du domaine du traitement des poussières d'aciéries. Plus particulièrement, elle vise un procédé hydrométallurgique de séparation des poussières d'aciéries utilisant un four à arc. Ce procédé permet, d'une part, de décontaminer ces poussières, et d'autre part, de produire des pigments de ferrite et/ou de magnétite utiles dans les peintures, plastiques et bétons. L'invention
- 10 concerne aussi les pigments produits à partir du procédé.

ART ANTÉRIEUR

- Les poussières d'aciéries électriques, connues aussi sous le nom de (K061), contiennent des métaux lourds tels que le cadmium, le zinc, le chrome et le plomb, lixiviables, classifiant les poussières comme matière dangereuse. Ces poussières
- 15 contiennent également des composés spinelles, notamment la magnétite (Fe_3O_4) et diverses ferrites ($\text{MO}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$). Ces spinelles et les contaminants se présentent sous forme d'agglomérats et agrégats très fins. À l'œil nu, la poussière d'aciérage est brune et un observateur, même à l'aide d'une lentille, ne dénote pas la présence de billes noires de magnétite, même si certaines billes peuvent atteindre plus de
- 20 150 μm en diamètre. La ferrite brune des poussières est ultrafine, et comme un pigment, elle enrobe les billes plus grossières de magnétite.

Le tableau 1 ci-joint donne la composition chimique typique de poussières provenant de deux aciéries distinctes. Ces compositions montrent des concentrations élevées pour certains métaux lourds.

- 25 La plupart des procédés de traitement des poussières d'aciéries électriques connus dans l'art antérieur vise à récupérer ou enlever les métaux lourds de manière "agressive", en attaquant la structure cristallographique des spinelles.

- Il existe aussi dans l'art antérieur, le brevet EP 0 853 648, qui enseigne un procédé hydrométallurgique des poussières d'aciéries électriques visant à produire des pigments. Ce procédé comprend une étape de séparation magnétique de la poussière en deux fractions, une fraction comportant des éléments magnétiques, et
- 5 une fraction comportant des éléments non magnétiques, et par la suite, des étapes de traitement de ces deux fractions pour obtenir des pigments de ferrite de zinc. Le procédé décrit a aussi pour effet d'attaquer la structure cristallographique des spinelles autres que la ferrite de zinc, et en ce sens, est aussi un procédé de type agressif.
- 10 Il existe donc un besoin présentement pour un procédé de traitement des poussières d'aciéries électriques qui permettrait d'efficacement valoriser les différentes ferrites et les magnétites présentes dans les poussières, tout en permettant une décontamination de celles-ci.

SOMMAIRE DE L'INVENTION

- 15 Un objectif de l'invention est de proposer un procédé de traitement des poussières d'aciéries électriques qui répond à ce besoin.

- Un autre objectif du procédé est de séparer les ferrites des magnétites sans briser la structure cristalline de ces spinelles pour, par la suite, produire des pigments de magnétite et des pigments de ferrite de différents grades avec des compositions
- 20 différentes et ayant une valeur commerciale.

Un autre objectif du procédé est de permettre la décontamination des poussières d'aciérage par hydrométallurgie tout en maintenant intactes les familles de spinelles qui sont les plus stables.

- Selon la présente invention, ces objectifs sont atteints avec un procédé
- 25 hydrométallurgique de séparation des poussières d'aciéries utilisant un four à arc, comprenant de façon générale les étapes suivantes :

a) séparation des ferrites des magnétites sans briser la structure cristallographique des spinelles et résultant en une première fraction comprenant des ferrites et une deuxième fraction comprenant de la magnétite, cette étape de séparation comprenant une étape de lavage à l'eau suivie d'un rinçage; et étant
5 caractérisée en ce qu'elle comprend une étape de désorption des ferrites suivie d'une étape de séparation magnétique ;

b) traitement de la première fraction pour produire des pigments de ferrite ;
et/ou

c) traitement de la deuxième fraction pour produire des pigments de
10 magnétite.

BRÈVE DESCRIPTION DU DESSIN

Les caractéristiques de la présente invention seront mieux comprises à la lecture non limitative de la description qui suit d'un mode de réalisation préféré de l'invention, faite en se référant au dessin annexé décrit ci-après et dans lequel :

15 La figure 1 est un schéma du procédé selon un mode de réalisation préféré de l'invention, montrant principalement le traitement des ferrites.

DESCRIPTION D'UN MODE DE RÉALISATION PRÉFÉRÉ

Si on se réfère au schéma de la figure 1, le procédé de séparation des poussières d'aciéries selon la présente invention comprend de façon générale les étapes
20 suivantes :

A) séparation des ferrites des magnétites sans briser la structure cristallographique des spinelles et résultant en une première fraction comprenant des ferrites et une deuxième fraction comprenant de la magnétite ;

B) traitement de la première fraction pour produire des pigments de ferrite ;
25 et

C) traitement de la deuxième fraction pour produire des pigments de magnétite. Il est à noter que cette étape du procédé ne figure pas sur le schéma de la figure 1.

Chacune des étapes A), B) et C) fera maintenant l'objet d'une description plus détaillée, en se référant, si cela est nécessaire, à la figure 1.

Étape A) Séparation des ferrites et magnétites

Cette étape A) de séparation des ferrites des magnétites comprend les sous-étapes suivantes:

10 a1) premier traitement par lavage (2) des poussières dans l'eau et avec agitation, permettant de briser (graduellement) les agglomérats et d'obtenir une solution alcaline dont le pH >12. À ce pH, la solution permet ainsi de dissoudre les composés facilement solubles contenus dans la poussière, tels le Pb, le Zn, le Cd, le Cl et le Ca. Un rinçage (4) à l'eau permet, dans un deuxième temps, d'obtenir à nouveau un pH alcalin >12 et de dissoudre une quantité additionnelle de métaux
15 lourds.

20 a2) désorption des ferrites (6) et séparation magnétique (8). Pour séparer la ferrite adsorbée sur la magnétite, un surfactant (10) est ajouté à la pulpe avant la séparation magnétique. Le surfactant (aussi appelé tensioactif) est sélectionné de façon à faciliter la mise en suspension des ferrites pour ainsi désorber les ferrites qui tapissent la surface des magnétites. Ce surfactant augmente les charges en surface des ferrites et engendre une plus forte répulsion entre les fines particules des ferrites, étant donné la granulométrie (0,3 µm) et la surface spécifique élevée de ces dernières, comparé à l'effet de charge entre la ferrite et la magnétite. Ce phénomène est également accompagné d'une diminution mesurable en viscosité de la pulpe. De
25 préférence, le surfactant utilisé est choisi du groupe comprenant le tamol, le métaphosphate de sodium, le calgon, le Saratan, et le Handpol, le plus préféré étant un surfactant anionique, le métaphosphate de sodium. La séparation magnétique en

milieu aqueux permet de séparer les ferrites qui se retrouvent dans la fraction moins magnétique (12) et les magnétites qui se retrouvent dans la portion magnétique (14).

Étape B) Traitement de la portion comprenant les ferrites

Ce traitement comprend les sous-étapes suivantes :

- 5 b1) la fraction non magnétique (12) de la séparation sur tambour magnétique permet d'obtenir un concentré de ferrite qui, par tamisage (16), isole et rejette les contaminants $> 20 \mu\text{m}$ (18). Le charbon, les fragments métalliques et autres contaminants ainsi isolés sont rejetés avec la fraction grossière.
- 10 b2) attrition (20), c'est-à-dire un broyage humide par friction au moyen de billes de zirconium dans le but de désagréger les particules et obtenir une charge (22) dont la granulométrie moyenne des particules la composant est d'environ 0,3 micron.
- b3) optionnellement, mise en solution de la charge (24) avec un solvant choisi en fonction du grade de pigments à produire.
- 15 Ce solvant est de préférence choisi du groupe comprenant:
- l'eau, qui permet, de façon très élémentaire, d'obtenir une ferrite comprenant une quantité de plomb assez élevée mais dans les normes dictées par le TCLP, et qui est désignée sur le schéma comme étant une ferrite de grade 1;
 - l'acide nitrique, qui joue un rôle d'oxydant, qui permet une lixiviation sélective
- 20 efficace des poussières et qui permet d'obtenir une ferrite de grade 2.
- l'acide sulfurique, à un pH d'environ 3, a la flexibilité d'extraire la zincite, tout en conservant le zinc des ferrites. Ceci permet de produire un pigment utile comme ajout dans les bétons pour retarder ou accélérer la prise de ce dernier, et qui permet d'obtenir une ferrite de grade 3.

- le chlorure de calcium, qui permet d'extraire, de façon sélective, le plomb, et qui permet d'obtenir une ferrite de grade 4.

5 b4) séparation magnétique (26) ayant pour but d'extraire les magnétites sous-microniques qui n'ont pas pu être séparées lors de la première séparation magnétique parce qu'elles étaient emprisonnées à l'intérieur des agglomérats.

b5) tamisage (28), de préférence à 6 microns, pour enlever les billes de zirconium cassées et récupérer des pigments de ferrite de moins de 6 microns.

10 b6) de préférence, traitement des pigments par des procédés conventionnels, comme par exemple enrobage (30), séchage (32), micronisation (34), ensachage (36), tel que montré à la figure 1.

Tout dépendant du grade de pigments de ferrite obtenus, ceux-ci peuvent être utilisés comme pigments dans les revêtements anticorrosifs, dans les plastiques, aussi comme additifs dans les bétons de haute performance, ou pour augmenter la fluidité de ces derniers, etc.

15 **Étape C) Traitement de la portion comprenant les magnétites**

Cette partie du procédé, qui n'est pas représentée sur la figure 1, comprend les sous-étapes suivantes :

c1) attrition avec billes de zirconium pour éliminer, par désagrégation, toute autre particule que les magnétites.

20 Au microscope, les magnétites ont la forme de billes sphériques agglomérées avec d'autres composés non sphériques, tels des oxydes de magnésium, de calcium, du charbon. L'attrition est un broyage par friction, n'ayant pas ou peu d'effet lors du frottement entre les surfaces sphériques avec les sphères de magnétite. Ce traitement élimine de façon efficace les autres phases de morphologie irrégulière.

25 Il n'y a que les particules non sphériques qui se désagrègent.

c2) la fraction faiblement magnétique peut être séparée d'une magnétite fortement magnétique. Commercialement, les magnétites fortement magnétiques peuvent être utilisées dans les encres pour les codes barres, tandis que les magnétites faiblement magnétiques peuvent être utilisées dans les encres "toner".

- 5 Les magnétites comprennent aussi d'autres composés, tel le charbon, et des phases de Mg et Ca, et des particules métalliques qui sont isolées sur le tamis de 20 μm . La poussière peut contenir jusqu'à 24% de magnétite dont la granulométrie est entre 0,2 micron et 200 microns avec une concentration en poids de 96% entre 20 μm et 200 μm .

- 10 c3) les deux types de magnétite obtenus sont soumis à un broyage ayant pour but de concasser les billes de magnétite.

c4) attrition des magnétites broyées pour obtenir des pigments d'environ 0,3 micron.

c5) acidification avec de l'acide nitrique pour enlever le calcium, et

- 15 c6) traitement des pigments par des procédés conventionnels.

Le tableau II ci-joint donne les compositions d'échantillons de différents grades de pigments de ferrite obtenus à partir du procédé selon l'invention, et à différents pH utilisés lors du deuxième traitement de lixiviation (24).

- 20 Bien qu'un mode de réalisation préféré de l'invention ait été décrit en détail ci-haut et illustré dans le dessin annexé, l'invention n'est pas limitée à ce seul mode de réalisation et plusieurs changements et modifications peuvent y être effectués par une personne du métier sans sortir du cadre ni de l'esprit de l'invention.

REVENDECATIONS:

1. Un procédé hydrométallurgique de séparation des poussières d'aciéries utilisant un four à arc électrique, comprenant les étapes de:

5 a) séparation des ferrites des magnétites sans briser la structure cristallographique des spinelles et résultant en une première fraction comprenant des ferrites et une deuxième fraction comprenant de la magnétite, cette étape de séparation comprenant les sous-étapes de :

10 - lavage des poussières dans l'eau avec agitation, suivi d'un rinçage à l'eau ;

 - désorption des ferrites adsorbées sur les magnétites en ajoutant à la solution issue du rinçage, un surfactant anionique, de préférence le métaphosphate de sodium ; et

15 - séparation magnétique pour séparer ladite première fraction de ladite deuxième fraction ; et

 b) traitement de la première fraction pour produire des pigments de ferrite ;
et/ou

 c) traitement de la deuxième fraction pour produire des pigments de magnétite.

Ta 1 - Analyses chimiques des poussières non-traitées

Tableau 1

Sample Ident	Scheme Code	Analysis Unit	Detection Limit	MP-135/ISP	MP-149/ISP	MP-060/STE	MP-100/STE
Al	ICP90	ppm	100	5800	4900	4000	3800
As	NAAU3	ppm	2	15.7	27.1	25	31
Ba	ICP90	ppm	10	143	214	114	
C	CHM118	ppm	100	32000	18100	25900	21100
Ca	ICP90	ppm	100	106400	90300	144300	140300
Cd	ICP90	ppm	10	125	345	147	205
Cl	CHM113	ppm	50	>5000	>5000		
Co	ICP90	ppm	10	<10	<10	<10	<10
Cr	ICP90	ppm	10	1250	1860	1070	1930
Cu	ICP90	ppm	10	1160	1970	985	1560
F	CHM131	ppm	20	1640	3150		
Fe	ICP90	%	0.01	>30	>30		
Fe	ICP95	ppm	100	316000	302400	235600	260300
Hg	CHM20	ppb	5	191	581	460	514
K	ICP90	ppm	100	13000	16300	7000	6200
Mg	ICP90	ppm	100	54500	53400	20000	20000
Mn	ICP90	ppm	10	12380	18500	18130	20920
Mo	ICP90	ppm	10	21	33	16	38
Na	ICP95	ppm	100	26800	26600	9700	8300
Ni	ICP90	ppm	10	67	148	100	171
P	ICP90	ppm	100	700	800	700	700
Pb	ICP90	ppm	20	4430	9040	6940	12020
S	CHM112	ppm	100	2500	3200	5500	5600
Si	ICP95	ppm	100	18800	17200	12700	12000
Ti	ICP90	ppm	100	900	600	600	600
V	ICP90	ppm	10	115	92	88	118
Zn	ICP90	ppm	10	>100000	>100000	>100000	>100000
Zn	ICAY50	ppm	100	102200	137100		

Ta 1/ Analyses chimiques des pigments

Sample	Scheme	Analysis	Detection	FM# 1076	FM# 1082	pH 5.0	pH 3.0	pH 2.0	pH 1.5	pH 0.5	CaCl2
Ident	Code	Unit	Limit								
Al	ICP90	ppm	100	3200	6000	5700	4000	4100	4300	3600	
As	NAALU3	ppm	2	70	134	29	29	38	41	40	
Ba	ICP90	ppm	10	14500	5900	5900	3700	4000		59	
C	CHM118	ppm	100	73200	13100	9200	5900	5900	5600	16000	
Ca	ICP90	ppm	100	181	140	129	101	101	98	56400	
Cd	ICP90	ppm	10	517	124	103	<50	88		122	
Cl	CHM113	ppm	50	23	12	29	<10	11	<10	932	
Co	ICP90	ppm	10	1560	1640	1690	1710	1770	2070	<10	
Cr	ICP90	ppm	10	1850	3060	3000	2510	2520	2490	1680	
Cu	ICP90	ppm	10							1860	
F	CHM131	ppm	20								
Fe	ICP90	ppm	100	278000	450000	466000	>30	>30	>30	274300	
Fe	ICP95	ppm	100	449050	457000	471000			540500		
Hg	CHM20	ppb	5				445	536	400		
K	ICP90	ppm	100	900	800	400	400	200	26900	200	
Mg	ICP90	ppm	100	22900	26300	261000	26800	27400	29860	25800	
Mn	ICP90	ppm	10	29910	24210	24390	27090	27880	<10	31670	
Mo	ICP90	ppm	10	slidd	14	14	<10	<10	2300	11	
Na	ICP95	ppm	100	1400	2600	2500	2700	2500	219	1300	
Ni	ICP90	ppm	10	155	184	189	187	193	<100	187	
P	ICP90	ppm	100	700	600	700	400	300	1410	800	
Pb	ICP90	ppm	20	7990	15360	14580	3780	2780		3610	
S	CHM112	ppm	100	2600	1100	200	100	100	5300	1300	
Si	ICP95	ppm	100	13100	17700	17700	8800	6400	500	17100	
Ti	ICP90	ppm	100	400	700	600	600	600	66	500	
V	ICP90	ppm	10	91	106	100	110	123	>100000	93	
Zn	ICP90	ppm	10				91470	94160			
Zn	ICAY50	ppm	100	225000	137000	130000			111200		

